

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)

EP 0 936 199 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
18.08.1999 Patentblatt 1999/33(51) Int. Cl.⁸: C04B 14/38
//C04B111:10

(21) Anmeldenummer: 98114265.6

(22) Anmeldetag: 30.07.1998

(94) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE

Benannte Erfindungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 16.02.1998 AT 2/988

(71) Anmelder:
ALFATEC Feuerfest-Faser-Technik Ges.m.b.H.
3124 Oberwölbling (AT)

(72) Erfinder:

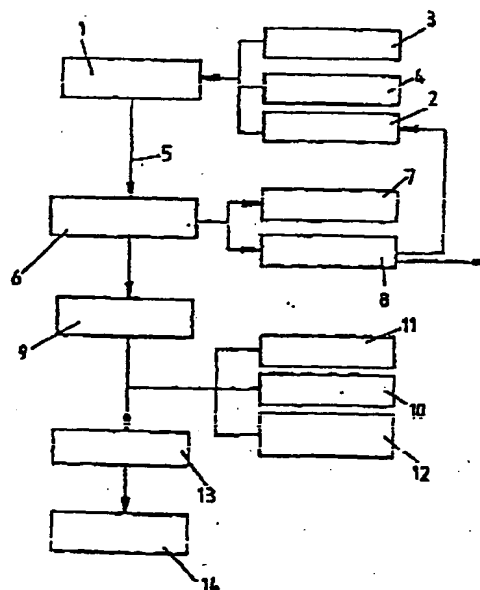
Haberreiter, Johann, Ing.
3121 Karlstetten (AT)

(74) Vertreter:

Puchberger, Peter, Dipl.-Ing.
Patentanwaltkanzlei,
Dipl.-Ing. Rolf Puchberger,
Dipl.-Ing. Peter Puchberger,
Dipl.-Ing. Claudia Grabherr-Puchberger,
Singerstrasse 13,
Postfach 55
1010 Wien (AT)

(54) Verfahren zur Herstellung vakuumgeformter feuerfester Formteile und Isolierkörper zur Hochtemperaturisolierung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung vakuumgeformter feuerfester Formteile zum Zweck der Hochtemperaturisolierung bis 1.250°C Anwendungstemperatur, dadurch gekennzeichnet, daß Wollastonit ($\text{Ca}_3(\text{Si}_2\text{O}_7)$) mit nadeliger fasriger Kristallform mit Wasser und bevorzugt einem Bindemittel zu einem Slurry vermischt, in eine Form gefüllt, die Flüssigkeit abgesaugt und der so gebildete Formteil getrocknet wird. Weiters betrifft die Erfindung einen Isolierkörper zur Hochtemperaturisolierung bis 1.250°C, dadurch gekennzeichnet, daß er aus, bevorzugt natürlichem Wollastonit mit nadeliger fasriger Kristallform, einem Bindemittel und gegebenenfalls anorganischen Füllfasern besteht und im getrockneten Zustand eine Dichte $< 0,8 \text{ g/cm}^3$, bevorzugt $< 0,5 \text{ g/cm}^3$ aufweist.



EP 0 936 199 A2

EP 0 936 199 A2

2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung vakuumgeformter feuerfester Formteile zum Zweck der Hochtemperaturisolierung bis 1.250°C Anwendungstemperatur, sowie einen danach ausgebildeten Isolierkörper.

[0002] Vakuumgeformte isolierende Formteile für hohe Temperaturen werden derzeit aus künstlich hergestellten Keramikfasern hergestellt. Keramikfasern wurden als Asbestersatz vor ca. 40 Jahren entwickelt. Mittlerweile sind jedoch auch Keramikfasern in den Verdacht geraten, eine krebserzeugende Wirkung auf den Menschen ausüben zu können. Als Folge hat die Europäische Union die Keramikfaser bzw. daraus hergestellten Produkte von der bisherigen internationalen Stufe K3 in die Stufe K2 (Asbest ist in K1) aufgestuft.

[0003] Weiters ist es bekannt, Isolierstoffe in Form von Platten und einfachen zumeist rotationsymmetrischen Formteilen aus künstlich hergestelltem Calciumsilikat einzusetzen. Dabei werden Kalk oder Calciumhydroxid mit Kieselsäure naß vermischt und in eine Form gegossen. Anschließend werden durch hydrothermale Umwandlung in einem Autoklaven Calciumsilikatkristalle (z.B. Tobermorit oder Xonotlit) hergestellt. Wenn Wollastonitkristalle künstlich hergestellt werden sollen, muß der Xonotlitkristallbrei getrocknet, bei 800 bis 1.000°C gebrannt und anschließend wieder Wasser hinzugefügt werden, um einen gutfähigen Brei herzustellen. Dies erfordert einen hohen Verfahrensaufwand und hohe Energien. Überdies sind derartige Calciumsilikatprodukte nur bis maximal 1.100°C einsetzbar, nicht aber für höhere Temperaturen. Weiters können dreidimensionale kompliziertere Formteile nicht als Einheit hergestellt werden. Bei der Technologie mit Autoklaven sind z.B. Rohre nur als Halbschalen herstellbar. Die bekannten Isolierkörper weisen auch eine relativ hohe Trockenschwindung auf, die nachteilig ist.

[0004] Weiters ist es bekannt, Wollastonit als Verstärkungsfasern in Kombination mit Zementen einzusetzen. Derartige Körper werden nach dem Saug-Pressverfahren hergestellt und sie weisen ein hohes Raumgewicht auf, wodurch die thermische Isolierung ungenügend ist. Die praktische Anwendung liegt hier in der Verwendung als Dachplatten und nicht zum Zweck der Isolierung.

[0005] Aus der EP 730 896 A1 ist die Verwendung von Wollastonit zur Herstellung von Hochtemperaturfilterelementen bekannt geworden. Das Wollastonit dient dabei vornehmlich der Erhöhung der mechanischen Festigkeit des Filterelementes, was für derartige Elemente wichtig ist. Zusätzlich sind bevorzugt Keramikfasern enthalten. Das Filterelement ist lediglich bis 1000°C einsetzbar.

[0006] Die Druckschrift gibt keinerlei Anregung dahingehend, wie ein keramikfaserfreier Formteil mit einem Raumgewicht $< 0,8 \text{ g/cm}^3$ zum Zweck der Hochtemperaturisolierung geschaffen werden kann.

[0007] Die gegenständliche Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, isolierende Formteile zu schaffen, die

bis zu einer Daueranwendungstemperatur von 1.250°C eingesetzt werden können. Die Formteile sollen ein niedriges Raumgewicht $< 0,8 \text{ g/cm}^3$ aufweisen, sowie über geringe Schwindung und niedrige Wärmeleitzahlen auch bei Temperaturen über 1000°C verfügen. Weiters soll das Material gesundheitlich unbedenklich sein. Überdies soll die Herstellung einfach und billig sein.

[0008] Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß Wollastonit ($\text{Ca}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$) mit nadeliger fasriger Kristallform mit Wasser und bevorzugt einem Bindemittel zu einem Slurry vermischt, in eine Form gefüllt, die Flüssigkeit abgesaugt und der so gebildete Formteil getrocknet wird. Der erfindungsgemäße Isolierkörper ist dadurch gekennzeichnet, daß er aus, bevorzugt natürlichem, Wollastonit mit nadeliger fasriger Kristallform, einem Bindemittel und gegebenenfalls anorganischen Füllfasern besteht und im gewöhnlichen Zustand eine Dichte $< 0,8 \text{ g/cm}^3$, bevorzugt $< 0,5 \text{ g/cm}^3$, aufweist.

[0009] Weitere Merkmale sind den Ansprüchen und der nachfolgenden Beschreibung zu entnehmen.

[0010] Gemäß Erfindung können dem Wollastonit, bevorzugt natürlichem Wollastonit mit einem Verhältnis Länge zu Durchmesser von mindestens 10:1, weitere anorganische Füllfasern beigegeben werden.

[0011] Es werden nur solche Rohstoffe verwendet, welche folgende Eigenschaften haben:

- a) wissenschaftlich nachgewiesene Unbedenklichkeit;
- b) die Formteile sind unter Anwendung der Vakuumformtechnologie herstellbar;
- c) die isolierenden Eigenschaften reichen bis 1.250°C Anwendungstemperatur und die Dichte des Formkörpers liegt unter $0,8 \text{ g/cm}^3$, bevorzugt unter $0,5 \text{ g/cm}^3$.

[0012] Wollastonit mit dem angegebenen Verhältnis Länge zu Durchmesser ist bevorzugt natürlich vorkommender Wollastonit. Er wird bevorzugt gemaisst mit anorganischen nicht lungengängigen Fasern oder mit anorganischen (Glas-) Fasern verwendet deren Anteil an Alkalioxiden und/oder Erdalkalioxiden $> 18 \text{ Gew.}\%$ ist. Unter nicht lungengängig bezeichnet die WHO solche Fasern, welchen einen Faserdurchmesser $> 3 \mu$ haben. Andere Faserrohstoffe mit einem Anteil von Alkalioxiden und/oder Erdalkalioxiden $> 18 \text{ Gew.}\%$ werden wegen der hohen Bioaktivität als nicht gesundheitsgefährdend für den Menschen angesehen, da sie lediglich eine kurze Verweildauer im menschlichen Körper haben.

[0013] Das Bindemittel kann anorganisch oder organisch oder ein Gemisch aus anorganischem und organischem Bindemittel sein. Als anorganisches Bindemittel werden vorteilhaft Kieselsol (Siliziumhydroxiddlösung) oder Alusol (Aluminiumhydroxiddlösung) in wässriger Lösung und als organisches Bindemittel wässrige Stärkelösungen eingesetzt. Wässrige Stärkelösungen sind

z.B. aus der Papierindustrie bekannt.

[0014] Der Anteil der Füllfasern im getrockneten Formteil beträgt vorteilhafterweise maximal 40 Gew.%. Die Feststoffkonzentration des Slurrys im Mischertank oder in der Formgebungswanne beträgt bevorzugt 1 bis 10 Gew.%, besonders bevorzugt 3 bis 6 Gew.%. Der Anteil des Bindemittels im getrockneten Formteil kann bevorzugt zwischen 10 und 40 Gew.% liegen.

[0015] Die Aushärtung der erfindungsgemäß hergestellten Formteile erfolgt durch Trocknung bei Temperaturen zwischen 100°C und 200°C, wobei es günstigerweise zu einer keramischen Abbindung kommt.

[0016] Beim Absaugen der Flüssigkeit mittels Vakuumtechnologie wird bevorzugt ein Unterdruck kleiner/gleich 1 bar angewendet, wobei keine Pressung erfolgt.

[0017] Der so hergestellte Formteil bildet einen Isolierkörper zur Hochtemperaturisolierung bis 1.250°C. Im getrockneten Zustand besitzt er eine Dichte < 0,8 g/cm³, bevorzugt < 0,5 g/cm³. Der getrocknete Formteil enthält mindestens 30 Gew.% Wollastonit.

Herstellungsbeispiel:

[0018] Auf die Figur wird hiermit Bezug genommen.

[0019] In einem Mischertank 1 werden Wasser 2, anorganische und/oder organische Bindemittel 3 und Wollastonit 4 vermischt, und gegebenenfalls die Füllfasern zugesetzt. Die Feststoffkonzentration beträgt bevorzugt 1 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 3 bis 6 Gew.%. Der fertige Brei (Slurry 5) wird in die Formgebungswanne 6 eingefüllt. In den Slurry werden nach bekannter Technologie poröse Saugwerkzeuge eingetaucht, die üblicherweise aus feinporigen Lochblechen oder feinmaschigen Sieben bestehen. Der Unterdruck wird durch Vakuumpumpen 7 erzeugt und das Wasser über die Pumpe 8 ab- oder rückgeführt. Alternativ kann die Slurry in eine Form gegossen und die Flüssigkeit abgesaugt werden.

[0020] Nach Erreichen der in der Formgebungswanne gewünschten Wandstärke mittels Vakuum und Verweildauer werden die geformten Produkte aus der Form entnommen und bei einer Temperatur zwischen 100°C und 200°C getrocknet (9). Durch die eingesetzten Bindemittel kommt es mittels keramischer Bindung zu einer irreversiblen Aushärtung.

[0021] Nach dem Trocknungsvorgang werden die Formteile entweder weiter bearbeitet oder veredelt, bzw. in unbearbeiteter Form verpackt. Die Bearbeitung umfasst beispielsweise mechanisches Formen 10, Härten oder Beschichten 11 oder Brennen 12 bei erhöhter Temperatur, um den Anteil organischer Stoffe oder das Schwinden zu reduzieren. Nach dem Verpacken 13 folgt der Versand 14.

Beispiele für Wollastonitformteile:

1) Beispiel Wollastonitformteile

[0022]

87 Gew.% Wollastonit
13 Gew.% Kieselöl
Hergestellt als 2,5 %ige Slurry und mit 4 %iger Stärkelösung ausgeflockt.
Chemische Analyse des Formteiles berechnet aus den eingesetzten Rohstoffen:
45,9 Gew.% CaO
54,1 Gew.% SiO₂
Organische Bestandteile 1, 5 - 2 Gew.%
Raumgewicht 0,55 - 0,65 g/cm³
Längsschwindung bei 1.100°C 0,2 - 0,8 %
Wärmeleitfähigkeit bei 1.000°C 0,28 W/mK

2) Beispiel Wollastonitformteil mit Filamentfasern

[0023]

81 Gew.% Wollastonit
15 Gew.% Kieselöl
4 Gew.% Filamentfaser mit 95 Gew.% SiO₂, Faserdurchmesser 6-15 µ.
Hergestellt als 3 %ige Slurry und mit 5 %iger Stärkelösung ausgeflockt.
Chemische Analyse des Formteiles berechnet aus den eingesetzten Rohstoffen:
44,4 Gew.% CaO
0,1 Gew.% Al₂O₃
55,5 Gew.% SiO₂
Raumgewicht 0,35 - 0,45 g/cm³
Längsschwindung bei 1.100°C 0,6 - 1,7 %
Wärmeleitfähigkeit bei 600°C 0,20 W/mK

3) Beispiel Wollastonitformteil mit Filamentfaser

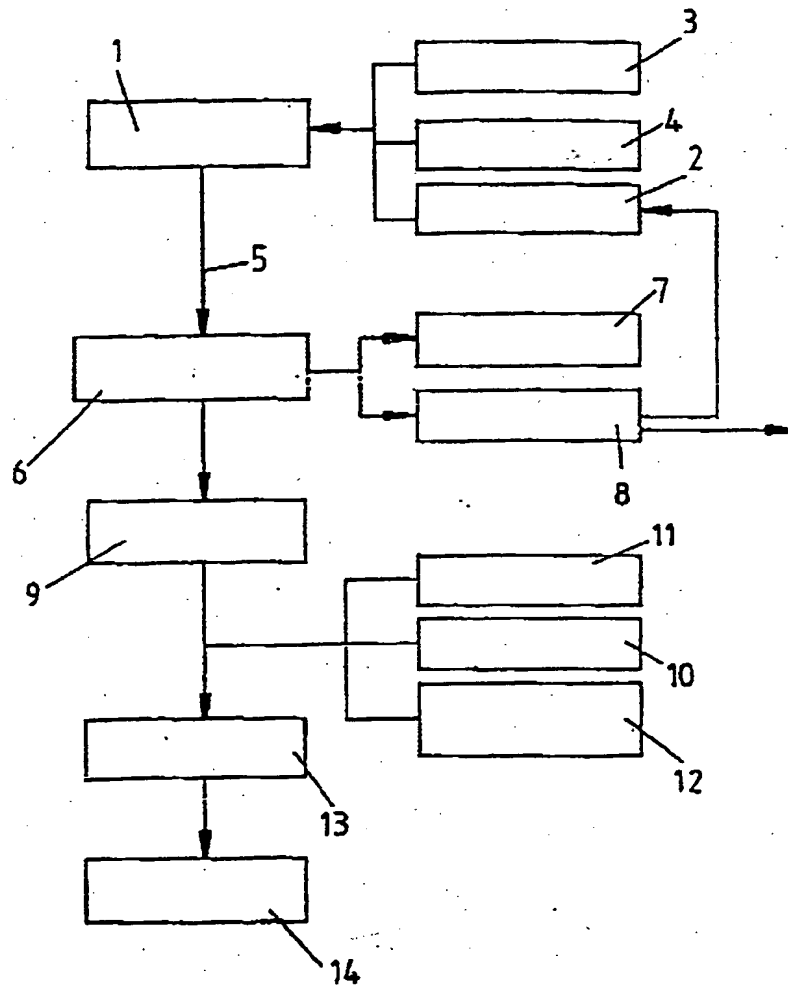
[0024]

73 Gew.% Wollastonit
19 Gew.% Kieselöl
8 Gew.% Filamentfaser mit 54 % SiO₂, Faserdurchmesser 6-20 µ.
Hergestellt als 4 %ige Slurry und mit 4 %iger Stärkelösung ausgeflockt.
Chemische Analyse:
41,7 Gew.% CaO
1,5 Gew.% Al₂O₃
0,7 Gew.% B₂O₃
56,1 Gew.% SiO₂
Raumgewicht 0,25 - 0,30 g/cm³
Längsschwindung bei 1.100°C 0,8 - 1,1 %
Wärmeleitfähigkeit bei 800°C 0,24 W/mK

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung vakuumgeformter feuerfester keramikkasertreier Formteile mit einem Raumgewicht $< 0,8 \text{ g/cm}^3$ zum Zweck der Hochtemperaturisolierung bis 1.250°C Anwendungstemperatur, dadurch gekennzeichnet, daß Wollastonit ($\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_8)_2$) mit nadeliger fasriger Kristallform mit Wasser und bevorzugt einem Bindemittel zu einem Slurry vermischt, in eine Form gefüllt, die Flüssigkeit abgesaugt und der so gebildete Formteil getrocknet wird. 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Wollastonit oder Slurry weitere anorganische Füllfasern beigegeben werden. 15
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis Länge zu Durchmesser der Wollastonitfasern mindestens 10:1 beträgt. 20
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der getrocknete Formteil mindestens 30 Gew.% Wollastonit enthält. 25
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Füllfasern nicht lungengängige Filamentfasern mit Durchmesser = oder $> 6 \mu$ gemeinsam mit Wollastonit eingesetzt werden. 30
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Füllfasern anorganische Fasern mit mehr als 18 Gew.% Anteil von Alkalioxiden und/oder Erdaalkalioxiden eingesetzt werden. 35
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Füllfasern im getrockneten Formteil maximal 40 Gew.% beträgt. 40
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Aushärtung der Formteile durch Trocknung bei Temperaturen zwischen 100°C und 200°C und bevorzugt eine keramische Abbindung erfolgt. 45
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Absaugen der Flüssigkeit mittels Vakuumtechnologie bei einem Unterdruck kleiner/gleich 1 bar ohne Pressung erfolgt. 50
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffkonzentration des Slurrys in dem Mischertank/Formgebungswanne 1 bis 10 Gew.% vorzugsweise 3 bis 6 Gew.% beträgt. 55
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel Kiessol oder Alusol in wässriger Lösung, gegebenenfalls mit Zusatz eines organischen Bindemittels wie Stärkelösung eingesetzt werden, wobei der Anteil des Bindemittels im getrockneten Formteil bevorzugt zwischen 10 und 40 Gew.% liegt.
12. Isolierkörper zur Hochtemperaturisolierung bis 1.250°C , dadurch gekennzeichnet, daß er aus, bevorzugt natürlichem, Wollastonit mit nadeliger fasriger Kristallform, einem Bindemittel und gegebenenfalls anorganischen Füllfasern besteht und in getrocknetem Zustand eine Dichte $< 0,8 \text{ g/cm}^3$, bevorzugt $< 0,5 \text{ g/cm}^3$ aufweist.
13. Isolierkörper nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis Länge zu Durchmesser der Wollastonitfasern mindestens 10:1 beträgt.
14. Isolierkörper nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß der getrocknete Formteil mindestens 30 Gew.% Wollastonit enthält.
15. Isolierkörper nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Füllfasern nicht lungengängige Filamentfasern mit Durchmesser = oder $> 6 \mu$ sind.
16. Isolierkörper nach einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Füllfasern anorganische Fasern mit mehr als 18 Gew.% Anteil von Alkalioxiden und/oder Erdaalkalioxiden sind.
17. Isolierkörper nach einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Füllfasern im getrockneten Formteil maximal 40 Gew.% beträgt.
18. Isolierkörper nach einem der Ansprüche 12 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel Kiessol oder Alusol in wässriger Lösung, gegebenenfalls mit Zusatz eines organischen Bindemittels wie Stärkelösung eingesetzt sind, wobei der Anteil des Bindemittels im getrockneten Formteil bevorzugt zwischen 10 und 40 Gew.% liegt.

EP 0 936 199 A2



D-7
EUROPEAN PATENT APPLICATION

(11) EP 0 936 199 A2

(43) Publication date: 18.08.1999, Patent Bulletin 1999/33

(21) Application No. 98114265.6

(22) Application date: 30.07.1998

(30) Priority: 16.02.1998 AT 2/098

(71) Applicant: ALFATEC Feuerfest-Faser-Technik GmbH, 3124 Oberwölbling (AT)

(72) Inventor: Johann Haberreiter, Ing., 3121 Karlstetten (AT)

(54) Process for the production of vacuum-formed refractory shaped articles and insulating elements for high-temperature insulation

(57) The invention relates to a process for the production of vacuum-formed refractory shaped articles for the purpose of high-temperature insulation up to a service temperature of 1250°C, characterised in that wollastonite ($\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$) in acicular, fibrous crystal form is mixed with water and preferably a binder to form a slurry, poured into a mould, the liquid is extracted and the shaped article formed in this way is dried. The invention also relates to an insulating element for high-temperature insulation up to 1250°C, characterised in that it consists of, preferably natural, wollastonite in an acicular, fibrous crystal form, a binder and optionally inorganic filling fibres and in the dried state exhibits a density of $< 0.8 \text{ g/cm}^3$, preferably $< 0.5 \text{ g/cm}^3$.

Description

The invention relates to a process for the production of vacuum-formed refractory shaped articles for the purpose of high-temperature insulation up to a service temperature of 1250°C, together with an insulating element produced by said process.

Vacuum-formed insulating shaped articles for high temperatures are currently produced from man-made ceramic fibres. Ceramic fibres were developed approximately 40 years ago as a substitute for asbestos. However, in the meantime suspicions have also arisen that ceramic fibres may have a carcinogenic action in humans. Consequently, the European Union has reclassified ceramic fibres or products produced therefrom from international class 3, where it was previously to be found, to class 2 (asbestos is in class 1).

It is further known to use insulating materials in the form of boards and simple, generally rotationally symmetrical shaped articles of man-made calcium silicate. Lime or calcium hydroxide are wet-mixed with silica and cast into a mould. Calcium silicate crystals (e.g. tobermorite or xonotlite) are then produced by hydrothermal transformation in an autoclave. If wollastonite crystals are to be man-made, the xonotlite crystal slurry has to be dried, fired at 800 to 1000°C and then water is added again, to produce a pourable slurry. This is a very complex process using large amounts of energy. Moreover, such calcium silicate products can only be used up to a maximum of 1100°C, and no higher. In addition, complicated three-dimensional shaped articles cannot be produced as a unit. In autoclave technology, for example tubes can only be produced as half-shells. The known insulating elements also

exhibit relatively high drying shrinkage, which is disadvantageous.

It is also known to use wollastonite as reinforcing fibres in combination with cements. Such elements are
5 produced by the suction pressing method and they exhibit a high bulk density, whereby they provide inadequate thermal insulation. They find practical use as roofing boards and not for insulation purposes.

EP 730 896 A1 discloses the use of wollastonite for
10 producing hot gas filter elements. The wollastonite serves primarily to increase the mechanical strength of the filter element, which is important for such elements. In addition, ceramic fibres are preferably contained therein. The filter element may only be used up to 1000°C.

15 The reference does not give any indication as to how a ceramic fibre-free shaped article with a bulk density of $< 0.8 \text{ g/cm}^3$ may be produced for the purpose of high-temperature insulation.

The purpose of the present invention is to provide
20 insulating shaped articles, which may be used up to a continuous service temperature of 1250°C. The shaped articles are intended to have a low bulk density of $< 0.8 \text{ g/cm}^3$, and to exhibit low shrinkage and low thermal conductivity values even at temperatures over 1000°C. In
25 addition, the material should be safe from a health standpoint. Moreover, production should be simple and cheap.

The process according to the invention is characterised in that wollastonite ($\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$) in acicular,
30 fibrous crystal form is mixed with water and preferably a binder to form a slurry, poured into a mould, the liquid is extracted and the shaped article formed in this way is dried. The insulating element according to the invention is

characterised in that it consists of, preferably natural, wollastonite in an acicular fibrous crystal form, a binder and optionally inorganic filling fibres and in the dried state exhibits a density of $< 0.8 \text{ g/cm}^3$, preferably
5 $< 0.5 \text{ g/cm}^3$.

Further features are disclosed by the claims and the following description.

According to the invention, further inorganic filling fibres may be added to the wollastonite, preferably natural
10 wollastonite, with a ratio of length to diameter of at least 10:1.

Only raw materials which have the following characteristics are used:

- 15 a) scientifically proven safety;
- b) the shaped articles may be produced using vacuum-forming technology;
- c) insulating characteristics are adequate up to a service temperature of 1250°C and the density of the
20 shaped article is below 0.8 g/cm^3 , preferably below 0.5 g/cm^3 .

Wollastonite with the given length to diameter ratio is preferably naturally occurring wollastonite. It is
25 preferably used together with inorganic, non-inhalable fibres or with inorganic (glass) fibres whose content of alkali oxides and/or alkaline earth oxides is $> 18 \text{ wt.}\%$. The WHO designates as non-inhalable fibres, fibres which have a fibre diameter $> 3 \mu$. Other fibrous raw materials
30 with a content of alkali oxides and or alkaline earth oxides of $> 18 \text{ wt.}\%$ are deemed non-hazardous to humans due to their high biosolubility, since their residence time in the human body is only short.

The binder may be inorganic or organic or a mixture of inorganic and organic binders. Advantageous inorganic binders are silica sols (silicon hydroxide solution) or alusols (aluminium hydroxide solution) in aqueous solution and advantageous organic binders are aqueous starch solutions. Aqueous starch solutions are known from the paper industry, for example.

The filling fibre content of the dried shaped article amounts advantageously to at most 40 wt.%. The solids concentration of the slurry in the mixer tank or in the forming vat amounts preferably to 1 to 10 wt.%, particularly preferably to 3 to 6 wt.%. The binder content in the dried shaped article may preferably be between 10 and 40 wt.%.

Hardening of the shaped articles according to the invention is performed by drying at temperatures of between 100°C and 200°C, resulting favourably in ceramic setting.

In the event of liquid extraction by means of vacuum technology, a vacuum of less than/equal to 1 bar is preferably applied, so meaning that pressing does not occur.

The shaped article produced in this way forms an insulating element for high-temperature insulation up to 1250°C. In the dried state, it exhibits a density of $< 0.8 \text{ g/cm}^3$, preferably $< 0.5 \text{ g/cm}^3$. The dried shaped article contains at least 30 wt.% wollastonite.

Production Example:

Reference is hereby made to the Figure.

Water 2, inorganic and/or organic binders 3 and wollastonite 4 are mixed in a mixing tank 1, and the filling fibres are optionally added. The solids

concentration preferably amounts to 1 to 10 wt.%, preferably 3 to 6 wt.%. The finished slurry 5 is introduced into the forming vat 6. According to known technology, porous suction tools are immersed in the slurry, which tools conventionally comprise fine-pore perforated plates or fine-mesh screens. The vacuum is generated by vacuum pumps 7 and the water is conveyed to and fro by the pump 8. Alternatively, the slurry may be poured into a mould and the liquid extracted.

Once the wall thickness desired in the forming vat has been reached by means of vacuum and residence time, the shaped products are removed from the mould and dried at a temperature of between 100°C and 200°C (9). The binders used result in irreversible hardening by ceramic bonding.

After the drying process, the shaped articles are either further processed or finished, or packaged in unprocessed form. Processing includes, for example, mechanical shaping 10, hardening or coating 11 or firing 12 at elevated temperature, to reduce the content of organic substances or shrinkage. After packaging 13, the product is dispatched 14.

Examples of wollastonite shaped articles:

1) Example: wollastonite shaped articles

87 wt.% wollastonite

13 wt.% silica sol

Produced as 2.5 % slurry and flocculated with 4 % starch solution

Chemical analysis of the shaped article calculated from the raw materials used:

45.9 wt.% CaO

54.1 wt.% SiO_2

Organic constituents 1.5 - 2 wt. %

Bulk density 0.55 - 0.65 g/cm³

Longitudinal shrinkage at 1100°C 0.2 - 0.8 %

5 Thermal conductivity at 1000°C 0.28 W/mK

- 2) Example: wollastonite shaped article with filament fibres

10 81 wt.% wollastonite

15 wt.% silica sol

4 wt.% filament fibre with 95 wt.% SiO_2 , fibre diameter 6-15 μ .

15 Produced as 3 % slurry and flocculated with 5 % starch solution.

Chemical analysis of the shaped article calculated from the raw materials used:

44.4 wt.% CaO

0.1 wt.% Al_2O_3

20 55.5 wt.% SiO_2

Bulk density 0.35 - 0.45 g/cm³

Longitudinal shrinkage at 1100°C 0.6 - 1.7 %

Thermal conductivity at 600°C 0.20 W/mK

- 25 3) Example: wollastonite shaped article with filament fibres

73 wt.% wollastonite

19 wt.% silica sol

30 8 wt.% filament fibre with 54 % SiO_2 , fibre diameter 6-20 μ .

Produced as 4 % slurry and flocculated with 4 % starch solution.

Chemical analysis:

41.7 wt.% CaO

1.5 wt.% Al₂O₃

0.7 wt.% B₂O₃

5. 56.1 wt.% SiO₂

Bulk density 0.25 - 0.30 g/cm³

Longitudinal shrinkage at 1100°C 0.8 - 1.1 %

Thermal conductivity at 800°C 0.24 W/mK

Claims

1. A process for the production of vacuum-formed refractory ceramic fibre-free shaped articles with a bulk density of $< 0.8 \text{ g/cm}^3$ for the purpose of high-temperature insulation up to a service temperature of 1250°C , characterised in that wollastonite ($\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$) in acicular, fibrous crystal form is mixed with water and preferably a binder to form a slurry, poured into a mould, the liquid is extracted and the shaped article formed in this way is dried.
2. A process according to claim 1, characterised in that further inorganic filling fibres are added to the wollastonite.
3. A process according to claim 1 or claim 2, characterised in that the ratio of length to diameter of the wollastonite fibres amounts to at least 10:1.
4. A process according to one of claims 1 to 3, characterised in that the dried shaped article contains at least 30 wt.% of wollastonite.
5. A process according to one of claims 1 to 4, characterised in that non-inhalable filament fibres with a diameter $> \text{or } = 6 \mu$ are used as filling fibres, together with wollastonite.
6. A process according to one of claims 1 to 5, characterised in that inorganic fibres containing more than 18 wt.% alkali oxides and/or alkaline earth oxides are used.

7. A process according to one of claims 1 to 6,
characterised in that the content of filling fibres in
the dried shaped article amounts to a maximum of
5 40 wt.%.
8. A process according to one of claims 1 to 7,
characterised in that the shaped articles are hardened
by drying at temperatures of between 100°C and 200°C
10 and preferably ceramic setting.
9. A process according to one of claims 1 to 8,
characterised in that the liquid is extracted by means
of vacuum technology at a vacuum of less than/equal to
15 1 bar without pressing.
10. A process according to one of claims 1 to 9,
characterised in that the solids concentration of the
slurry in the mixer tank/forming vat amounts to 1 to
20 10 wt.%, preferably 3 to 6 wt.%.
11. A process according to one of claims 1 to 10,
characterised in that silica sols or alusols in
aqueous solution are used as binders, optionally with
25 the addition of an organic binder such as starch
solution, wherein the binder content in the dried
shaped article is preferably between 10 and 40 wt.%.
12. An insulating element for high-temperature insulation
30 up to 1250°C, characterised in that it consists of,
preferably natural, wollastonite in an acicular,
fibrous crystal form, a binder and optionally
inorganic filling fibres and in the dried state

exhibits a density of $< 0.8 \text{ g/cm}^3$, preferably $< 0.5 \text{ g/cm}^3$.

13. An insulating element according to claim 12,
5 characterised in that the ratio of length to diameter of the wollastonite fibres amounts to at least 10:1.
14. An insulating element according to one of claims 12 or 13, characterised in that the dried shaped article
10 contains at least 30 wt.% of wollastonite.
15. An insulating element according to one of claims 12 to 14, characterised in that the filling fibres are non-inhalable filament fibres with a diameter $> \text{or} = 6 \mu$.
- 15 16. An insulating element according to one of claims 12 to 15, characterised in that the filling fibres are inorganic fibres containing more than 18 wt.% alkali oxides and/or alkaline earth oxides.
- 20 17. An insulating element according to one of claims 12 to 16, characterised in that the content of filling fibres in the dried shaped article amounts to a maximum of 40 wt.%.
- 25 18. An insulating element according to one of claims 12 to 17, characterised in that silica sols or alusols in aqueous solution are used as binders, optionally with the addition of an organic binder such as starch
30 solution, wherein the binder content in the dried shaped article is preferably between 10 and 40 wt.%.